

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Offic européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 150 444
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 84115821.5

(51)

Int. Cl.⁴: **C 08 G 18/10, C 08 G 18/76**

(22)

Anmeldetag: 19.12.84

(30)

Priorität: 14.01.84 DE 3401129

(71)

Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67,
D-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE)

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 07.08.85
Patentblatt 85/32

(84)

Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU**
NL SE

(72)

Erfinder: **Bauriedel, Hans Dr., Am Falder 101,**
D-4000 Düsseldorf 13 (DE)

(54)

Verfahren zur Herstellung gemischter Polyurethan-Prepolymerer.

(57)

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Prepolymeren, bei dem mehrfunktionelle Alkohole zunächst mit der schneller reagierenden Isocyanatgruppe eines asymmetrischen Diisocyanats unter Erhalt der langsam reagierenden Gruppe umgesetzt werden, und die Umsetzungsprodukte dann mit einem symmetrischen Diisocyanat verbunden werden, dessen gleichreaktive Isocyanatgruppen wiederum schneller reagieren als die langsam reagierenden Gruppen der erstgenannten mehrfunktionellen Isocyanatverbindung. Die Verfahrensprodukte zeichnen sich durch geringen Restmonomergehalt aus.

EP 0 150 444 A2

ACTORUM AG

Henkelstraße 67
4000 Düsseldorf, den 12.1.1984

0150444

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
Dr.Wi/Po

P a t e n t a n m e l d u n g

D 7004 EP

"Verfahren zur Herstellung gemischter Polyurethan-
Prepolymerer"

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
von Polyurethan-Prepolymeren mit Isocyanatendgruppen
auf Basis von Diisocyanaten unterschiedlicher Reak-
tivität. Die Verfahrensprodukte zeichnen sich durch
einen verminderten Gehalt an freien monomeren Diiso-
10 cyanaten aus.

Polyurethan-Prepolymere mit Isocyanatendgruppen sind
seit langem bekannt. Sie können mit geeigneten Härtern
- meist multifunktionellen Alkoholen - in einfacher
Weise zu Hochpolymeren umgesetzt werden. Polyurethan-
15 Prepolymere haben auf vielen Anwendungsgebieten Bedeu-
tung erlangt, so bei Dichtungsmassen, Lacken und Kleb-
stoffen.

Um Polyurethan-Prepolymere mit endständigen Isocyanat-
gruppen zu erhalten, ist es üblich, multifunktionelle
20 Alkohole mit einem Überschuß an Diisocyanaten zur Reak-
tion zu bringen. Nach dem allgemeinen Fachwissen der
Polymer-Chemie kann bei dieser Reaktion das mittlere Mo-
lekulargewicht zumindest näherungsweise über das Verhältnis

...

- von Hydroxylgruppen zu Isocyanatgruppen gesteuert werden. So entstehen bei einem Molverhältnis von genau 1 : 1 sehr hochmolekulare Produkte, während bei einem Molverhältnis OH : NCO = 1 : 2 im statistischen Mittel
- 5 Addukte von 2 Molekülen Diisocyanat an 1 Molekül Diol entstehen. Aufgrund dieses Wissens ist es dem Fachmann möglich, Isocyanatendgruppen tragende Polyurethan-Prepolymere mit in weiten Grenzen variierbarem mittleren Molekulargewicht maßzuschneidern. Die entstehenden Pro-
- 10 dukte weisen jedoch, wie bei Polymeren üblich, eine mehr- oder minderbreite Molekulargewichtsverteilung auf. Insbesondere bleibt unabhängig von der Reaktionszeit am Reaktionsende eine gewisse Menge der im Überschuß eingesetzten Komponente unumgesetzt übrig. Da-
- 15 bei steigt der Gehalt an nicht umgesetzten Diisocyanaten - hier Restmonomeren genannt - mit dem Überschuß dieser Komponente im Reaktionsgemisch (vgl. H.G. Elias, Makromoleküle, Huthig & Wepf, Basel, 4. Auflage 1981, Seite 487 ff.).
- 20 Bei zahlreichen Anwendungen von Polyurethan-Prepolymeren wird ein Gehalt an Restmonomeren als störend empfunden. So erfordern flüchtige Diisocyanate, wie beispielsweise Toluylendiisocyanat besondere gewerbehygienische Vor-
- 25 sichtsmaßnahmen, selbst wenn sie in Mengen von nur 0,5 - 5 Gew.-% in den Prepolymeren vorhanden sind. Andererseits können nicht flüchtige Diisocyanate bei Verklebungen durch Migration zu Störungen führen. Derartige Störungen können z.B. beim Versiegeln verklebter Folienverbunde auftreten.

- 3 -

Zur Absenkung des Gehaltes an Restmonomeren wird in der älteren deutschen Patentanmeldung P 33 06 559.4 vorgeschlagen, aus einem monocyclischen Diisocyanat und einem mehrfunktionellen Alkohol ein niedrig vis-

5 koses Polyurethan-Prepolymer herzustellen und in diesem als Lösungsmittel oder Reaktivverdünner ein dicyclisches Diisocyanat mit einer Alkoholkomponente umzusetzen. Wenngleich nach diesem Verfahren monomerarme Poly-

urethan-Prepolymere gewonnen werden können, so besteht

10 doch der Wunsch unter Beibehaltung dieser Eigenschaft Produkte mit niedriger Viskosität zur Verfügung zu haben.

Aufgabe der Erfindung ist es somit ein Verfahren zu schaffen, das es erlaubt, Polyurethan-Prepolymere mit ge-

15 ringen Restmonomergehalt und relativ geringer Viskosität auf Basis von monocyclischen und dicyclischen Diisocyanaten herzustellen. Eine spezielle Aufgabe der Erfindung ist es derartige Produkte auf Basis Toluylen-

diisocyanat/4,4-Diphenylmethandiisocyanat zur Verfügung zu stellen.

20 Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Prepolymeren mit endständigen Isocyanatgruppen aus Diisocyanaten unterschiedlicher Reaktivität und mehrfunktionellen Alkoholen, dadurch gekennzeichnet, daß man

25 - in einem ersten Reaktionsschritt die Diisocyanate mit NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität mit mehrfunktionellen Alkoholen im Verhältnis OH : NCO zwischen 4 und 0,55 umsetzt und nach Abreaktion praktischer aller schnellen NCO-Gruppen mit einem Teil der vorhandenen

30 OH-Gruppen

- in einem zweiten Reaktionsschritt

...

ein im Vergleich zu den weniger reaktiven NCO-Gruppen des Isocyanats aus Reaktionsschritt 1 reaktiveres Diisocyanat äquimolar im Überschuß, bezogen auf noch freie OH-Gruppen, zusetzt

5 wobei gewünschtenfalls übliche Katalysatoren und/oder erhöhte Temperaturen angewendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Verfahrensprodukte zusammen mit üblichen Här-
10 tern und/oder Feuchtigkeit, gewünschtenfalls in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln und üblichen Beschleunigern zum Verkleben von Kunststoffgegenständen, insbesondere Folien.

Die Erfindung geht von der Beobachtung aus, daß bei
15 der Reaktion von Diisocyanaten mit Alkoholen die Geschwindigkeit der Umsetzung der ersten Diisocyanatgruppe wesentlich größer ist als die der zweiten Diisocyanatgruppe. Dies trifft insbesondere auf monocyclische Diisocyanate aber auch auf andere Diisocyanate mit Gruppen in unterschiedlicher chemischer
20 Umgebung, also allgemein gesprochen, auf unsymmetrische Diisocyanate zu. Es wurde weiter festgestellt, daß dicyclische Diisocyanate oder allgemeiner symmetrische Diisocyanate in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit höher liegen als die zweite Isocyanatgruppe unsymmetrischer bzw. monocyclischer Diisocyanate.
25

Es ist weiterhin bekannt, daß Polyurethan-Prepolymere mit Isocyanatendgruppen dann eine vergleichsweise niedrigere Viskosität aufweisen, wenn sie sich von einem Diisocyanat mit unterschiedlich reaktiven

...

NCO-Gruppen, z.B. einem asymmetrischen monocyclischen Diisocyanat ableiten.

Erfindungsgemäß wird ein mehrfunktioneller Alkohol mit einer äquivalenten Menge oder einem Überschuß eines
5 monocyclischen Diisocyanats in einer ersten Reaktionsstufe umgesetzt bis die reaktiveren NCO-Gruppen des Diisocyanats praktisch vollständig mit einem Teil der verfügbaren OH-Gruppen reagiert haben, aber eine Reaktion der weniger reaktiven Gruppen noch nicht oder nicht wesentlich
10 stattgefunden hat. Dieser Reaktionszeitpunkt läßt sich durch analytische Verfolgung des Reaktionsgeschehens bestimmen. Das Reaktionsgeschehen kann dabei spektroskopisch (IR) oder titrimetrisch verfolgt werden. Die Einsatzmolverhältnisse werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren so gewählt, daß nach Abreaktion der
15 reaktiveren Isocyanatgruppen noch freie OH-Gruppen vorliegen.

In das so gewonnene niedrig viskose Reaktionsgemisch der ersten Reaktionsstufe wird dann in der zweiten
20 Reaktionsstufe ein symmetrisches, dicyclisches Diisocyanat gegeben, welches so ausgewählt ist, daß seine Reaktivität höher ist als die der nun polymergebundenen NCO-Gruppen des asymmetrischen monocyclischen Diisocyanats.

Vereinfacht kann gesagt werden, daß nach der Lehre der Erfindung in einem niedrig viskosen Reaktionsmedium das OH-funktionelle und NCO-funktionelle Bestandteile enthält, eine Reaktion zwischen den OH-funktionellen Bestandteilen und einem symmetrischen
25 Diisocyanat zu einem Polyurethan-Prepolymeren durchgeführt wird.
30

...

- 6 -

5 Durch die Auswahl von Diisocyanat mit genau abgestufter Reaktivität wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erreicht, daß das Produkt der ersten Reaktionsstufe als Reaktivverdünner ausgenutzt werden kann, ohne daß es zu einer Reaktion zwischen den OH-Gruppen und den langsam reagierenden polymergebundenen NCO-Gruppen des monocyclischen Diisocyanats käme.

10 Da einerseits während der zweiten Reaktionsstufe der Restmonomergehalt des Reaktivverdünners weiter absinkt - da die im Reaktivverdünner als Restmonomere enthaltenen monocyclischen Diisocyanate Isocyanatgruppen höherer Aktivität aufweisen als der Reaktivverdünner selbst - und andererseits in der zweiten Reaktionsstufe höhermolekulare Prepolymere mit ge-
15 ringem Gehalt an Restmonomeren, die ohne Reaktivverdünner nicht mehr verarbeitbar wären, hergestellt werden können, werden insgesamt Prepolymermischungen mit stark vermindertem Restmonomergehalt erhalten.

20 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind als asymmetrische Diisocyanate monocyclische, aromatische und/oder aliphatische Diisocyanate geeignet. Voraussetzung ist lediglich, daß Isocyanatgruppen unterschiedlicher Reaktivität vorhanden sind. Von
25 großer technischer Bedeutung sind 2,4-Toluylendiisocyanat als aromatische Verbindung sowie Isophorondiisocyanat als aliphatische cyclische Diisocyanatverbindung.

...

Die monocyclischen Diisocyanate können mit einer grossen Vielzahl von mehrfunktionellen Alkoholen umgesetzt werden. Geeignet sind in dieser Stufe aliphatische Alkohole mit 2-4 Hydroxylgruppen pro Molekül. Wenngleich primäre wie auch sekundäre Alkohole eingesetzt werden können, sind die sekundären bevorzugt. So können insbesondere die Umsetzungsprodukte niedermolekularer mehrfunktioneller Alkohole mit Alkylenoxiden mit bis zu 4 C-Atomen eingesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise die Umsetzungsprodukte von Ethylenglykol, Propylenglykol, von den isomeren Butandiolen oder Hexandiolen mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butenoxid. Ferner können die Umsetzungsprodukte trifunktioneller Alkohole wie Glycerin, Trimethylolethan und /oder Trimethylolpropan oder höherfunktioneller Alkohole wie beispielsweise Pentaerythrit oder Zuckeralkoholen mit den genannten Alkenoxiden eingesetzt werden.

Besonders geeignet sind Polyetherpolyole mit einem Molekulargewicht von 100 - 10000, vorzugsweise 1000 - 5000 und insbesondere Polypropylenglykol.

Somit können je nach gewünschtem Molekulargewicht Anlagerungsprodukte von nur wenigen mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro mol oder aber von mehr als hundert mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an niedermolekulare mehrfunktionelle Alkohole eingesetzt werden. Weitere Polyetherpolyole sind durch Kondensation von z. B. Glycerin oder Pentaerythrit unter Wasserabspaltung herstellbar.

In der Polyurethan-Chemie gebräuchliche Polyole entstehen weiterhin durch Polymerisation von Tetrahydrofuran.

Unter den genannten Polyetherpolyolen sind die Umsetzungsprodukte von mehrfunktionellen niedermolekularen Alkoholen

...

mit Propylenoxid unter Bedingungen, bei denen zumindest teilweise sekundäre Hydroxylgruppen entstehen, besonders geeignet. Weitere geeignete Polyetherpolyole sind z.B. in der deutschen Offenlegungsschrift 2559759 beschrieben.

Zur Umsetzung mit monocyclischen, asymmetrischen Diisocyanaten sind weiterhin Polyesterpolyole mit Molekulargewicht 200 - 10 000 geeignet. Nach einer ersten Ausführungsform können Polyesterpolyole verwendet werden, die durch Umsetzung von niedermolekularen Alkoholen, insbesondere von Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin oder Trimethylolpropan mit 1 - 50 mol Caprolacton entstehen. Weitere geeignete Polyesterpolyole sind durch Polykondensation herstellbar. So können difunktionelle und/oder trifunktionelle Alkohole mit einem Unterschuß an Dicarbonsäuren und/oder Tricarbonsäuren oder deren reaktiven Derivaten zu Polyesterpolyolen kondensiert werden. Geeignete Dicarbonsäuren sind hier Bernsteinsäure und ihre höheren Homologen mit bis zu 12 C-Atome, ferner ungesättigte Dicarbonsäuren wie Maleinsäure oder Fumarsäure sowie aromatische Dicarbonsäuren, insbesondere die isomeren Phthalsäuren. Als Tricarbonsäuren sind Zitronensäure oder Trimellitsäure geeignet. Im Sinne der Erfindung besonders geeignet sind Polyesterpolyole aus den genannten Dicarbonsäuren und Glycerin, welche einen Restgehalt an sekundären OH-Gruppen aufweisen.

Um Umsetzungsprodukte von monocyclischen Diisocyanaten mit mehrfunktionellen Alkoholen zu erhalten, welche erfindungsgemäß in der zweiten Reaktionsstufe als Lösungsmittel "oder Reaktivverdünner" eingesetzt werden können, ist es wichtig, ein bestimmtes Verhältnis zwischen Hydroxylgruppen und Isocyanatgruppen einzu-

- 9 -

halten. So entstehen geeignete Produkte, die nach Abreaktion der reaktiveren NCO-Gruppen noch OH-Gruppen enthalten, wenn die Anzahl der OH-Gruppen geteilt durch die Anzahl der Isocyanatgruppen zwischen 4 und 0,55 eingestellt wird, vorzugsweise zwischen 1 und 0,6.

5 Zur Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in den OH- und NCO-funktionalen Reaktionsprodukten der ersten Reaktionsstufe als
10 Reaktivverdünner symmetrische, dicyclische Diisocyanate mit den restlichen OH-Gruppen zur Reaktion gebracht. Die Menge der dicyclischen Diisocyanate, bezogen auf die Gesamtmenge der Diisocyanate in Stufe 1 und 2, beträgt 5 - 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 - 60 Gew.-% und
15 insbesondere 10 - 40 Gew.-%. Für die Reaktion der zweiten Stufe beträgt das Molverhältnis OH-Gruppen : NCO-Gruppen, ausgedrückt als Quotient der OH-Gruppen geteilt durch Isocyanatgruppen 0,5 - 1,0, vorzugsweise 0,6 - 0,8 bezogen auf restliche OH-Gruppen.

20 Bei der Auswahl der dicyclischen Diisocyanate ist es wichtig, daß die Reaktivität ihrer Isocyanatgruppen gegenüber Hydroxylgruppen höher liegt als die der endständigen Isocyanatgruppen des Reaktivverdünners. Somit sind in erster Linie Diaryldiisocyanate geeignet.
25 Bevorzugt sind 4,4-Diphenylmethandiisocyanat und/oder substituierte 4,4-Diphenylmethandiisocyanate. Etwas weniger geeignet ist 4,4-Dicyclohexylmethandiisocyanat, welches formal als Hydrierungsprodukt des ersten aufzufassen ist.

...

- 5 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt, die Umsetzung der Diisocyanate mit mehrfunktionellen Alkoholen bei erhöhter Temperatur durchzuführen. Geeignet sind Temperaturen zwischen 40 und 100°, vorzugsweise zwischen 80 und 95°C. Bei Laboransätzen (ca. 1 kg) hat sich eine Reaktionszeit von ca. 1 Stunde für die erste Reaktionsstufe und von 2 - 20 Stunden für die zweite Reaktionsstufe als vorteilhaft erwiesen. Die Temperatur betrug dabei ca. 80°C. In jedem Falle ist das Reaktionsende erreicht, wenn die Anzahl der Isocyanatgruppen nicht weiter absinkt. Dies kann analytisch durch Titration der Isocyanatgruppen festgestellt werden und ist beispielsweise nach 2-5 Tagen bei Raumtemperatur der Fall.
- 10 15 Die Verfahrensprodukte weisen einen substantiell verminderten Anteil an freien, monomeren, monocyclischen aber auch an freien, monomeren dicyclischen Diisocyanaten auf. So tritt bei großflächiger Anwendung der Prepolymeren bei erhöhten Temperaturen, also etwa 80 - 100°C, keine Belästigung durch flüchtige monocyclische Diisocyanate auf. Ein weiterer Vorteil der Verfahrensprodukte ist ihre relativ geringe Viskosität, die sie z.B. für die lösungsmittelfreie Klebstoffanwendungen geeignet macht.
- 20 25 Die erfindungsgemäßen Prepolymeren eignen sich in Substanz oder als Lösung in organischen Lösungsmitteln zum Verkleben von Kunststoffen, insbesondere zum Kaschieren von Kunststoff-Folien. Hierbei können übliche Härter, etwa mehrfunktionelle höhermolekulare

...

- 11 -

5 Alkohole zugesetzt werden (2-Komponenten-Systeme) oder
aber Oberflächen mit definiertem Feuchtigkeitsgehalt
mit den erfindungsgemäßen Produkten direkt verklebt
werden. Mit den erfindungsgemäßen Produkten herge-
stellte Folienverbunde zeigen hohe Verarbeitungssicher-
heit beim Heissiegeln. Dies ist möglicherweise auf
den verminderten Anteil migrationsfähiger niedermole-
kularer Produkte in den Prepolymeren zurückzuführen.

...

Beispiele

Beispiel 1

In einem Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Thermometer und Trockenrohr wurden 411,7 g eines Polypropy-
5 lenglykols (OHZ 109 mg KOH/g) mit 104,4 g 2,4 Toluylen-
diisocyanat vermischt und unter Rühren aufgeheizt. Vom Erreichen einer Massetemperatur von 90°C ab war nach einer halben Stunde ein NCO Titrationswert von 4.56 %
erreicht, womit der theoretische Wert von 4,88 % un-
10 wesentlich unterschritten war. Nach Zugabe von 25 g
4,4-Diphenylmethandiisocyanat wurde bei 90°C zwei Stunden lang weitergerührt, wonach ein NCO-Gehalt von 4,61%
(theor. 4.65 %) erreicht war.

% monomeres TDI: 0,085 OH/NCO (1) = 1 : 1,5
15 % monomeres MDI: 1, OH/NCO (2) = 1:1 bezogen
Viskosität: 1510 mPa.s/60°C auf Rest OH aus Stufe 1

Beispiel 2

In der unter 1) beschriebenen Apparatur wurde dieselbe Menge desselben Polyethers mit 69,6 g Toluylendiiso-
20 cyanat umgesetzt. Bei einer Reaktionstemperatur von 85°C über eine Stunde inklusive Aufheizzeit lag der titrierte NCO-Gehalt mit 3,41 % dicht beim Sollwert von 3,48 %. Nach Zugabe von 80 g MDI und Verrühren blieb die Mischung über Nacht bei 60°C im Trocken-
25 schrank stehen.

...

% monomeres TDI : 0,03 % NCO = 4,7 (theor. 4,77)
% monomeres MDI : 2,5 OH/NCO (1) = 1 : 1
Viskosität: 1980 mPas/60°C OH/NCO (2) = 1:1,6 bezogen
auf Rest OH aus St. 1

5 Beispiel 3

Wie unter 1) und 2) beschrieben wurde dieselbe Menge
desselben Polyethers mit 87 g 2,4 Toluyldiisocyanat
zur Reaktion gebracht. Nach ca. 1 1/4 Stunden inklusive
Aufheizzeit bei 60 - 70°C wurde bei 4,5 % NCO (4,2 %)
10 50 g MDI zugewogen, zwei Stunden bei 70°C weiter-
addiert und über Nacht stehen gelassen. % NCO = 4,59
(4,58)

% monomeres TDI: 0,08 OH/NCO (1) = 1 : 1,25
% monomeres MDI: 1,5 OH/NCO (2) = 1:1,333 bezogen
15 Viskosität: 1390 mPas/60°C auf Rest OH

Beschriebenes Verfahren ist auch auf Polyester anstelle
Polyether anwendbar, wobei wegen der höheren Reaktions-
fähigkeit der primären OH-Gruppen unter milden Be-
dingungen gearbeitet werden muß, um den Zeitraum zur
20 Erfassung der Reaktionsstufe 1 zu dehnen.

...

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Prepoly-
meren mit endständigen Isocyanatgruppen aus Diiso-
cyanaten unterschiedlicher Reaktivität und mehr-
5 funktionellen Alkoholen, dadurch gekennzeichnet, daß
man
- in einem ersten Reaktionsschritt die Diisocyanate
mit NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität mit
mehrfunktionellen Alkoholen im Verhältnis OH : NCO
10 zwischen 4 und 0,55 umgesetzt und nach Abreaktion prak-
tisch aller schnellen NCO-Gruppen mit einem Teil
der vorhandenen OH-Gruppen
 - in einem zweiten Reaktionsschritt ein im Ver-
gleich zu den weniger reaktiven NCO-Gruppen
15 des Isocyanats aus Reaktionsschritt 1 reaktiveres
Diisocyanat äquimolar oder im Überschuß, bezogen
auf noch freie OH-Gruppen, zusetzt
- wobei gewünschtenfalls übliche Katalysatoren und/oder
erhöhte Temperaturen angewendet werden.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß als Diisocyanate mit unterschiedlich reaktiven
Isocyanatgruppen aliphatische und/oder aromatische
asymmetrische, vorzugsweise monocyclische Diisocyanate
eingesetzt werden, insbesondere Toluylendiisocyanat
25 und /oder Isophorondicyanat.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch ge-
kennzeichnet, daß als reaktivere Diisocyanate in

...

Reaktionsschritt 2 aromatische und/oder aliphatische dicyclische, vorzugsweise symmetrische Diisocyanate, insbesondere 4,4-Diphenylmethandiisocyanat und/oder 4,4-Dicyclohexylmethan-diisocyanat eingesetzt werden.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Reaktionsschritt 1 das Molverhältnis OH-Gruppen : NCO-Gruppen zwischen 0,6 und 1,0 eingestellt wird.
- 10 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß im zweiten Reaktionsschritt das Molverhältnis OH-Gruppen : NCO-Gruppen zwischen 0,5 und 1, vorzugsweise zwischen 0,6 und 0,8 eingestellt wird.
- 15 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß als mehrfunktionelle Alkohole primäre oder sekundäre aliphatische Alkohole mit 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 Hydroxylgruppen eingesetzt werden.
- 20 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß als mehrfunktionelle Alkohole Diole mit 2 - 5 C-Atomen, Triole mit 3 - 6 C-Atomen, Tetraole mit 4 - 8 C-Atomen, OH-funktionelle Polyester und/oder OH-funktionelle Polyether mit Molekulargewichten bis 10 000, vorzugsweise 1000 - 5000 eingesetzt werden.
- 25 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Reaktionsschritte bei Temperaturen zwischen 40 und 100°, vorzugsweise zwischen 30 und 95°C durchgeführt werden.
- 30

- 5
9. Verwendung der Verfahrensprodukte nach den Ansprüchen 1 - 8 zusammen mit üblichen Härtern und/oder Feuchtigkeit, gewünschtenfalls in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln und üblichen Beschleunigern zum Verkleben von Kunststoffgegenständen, insbesondere Folien.
10. Ausgestaltung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verklebung bei Temperaturen zwischen 70 und 120°C durchführt.

